

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-156317

(43)Date of publication of application : 27.09.1982

(51)Int.Cl.

C01B 33/10

(21)Application number : 56-037824

(71)Applicant : CENTRAL GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 18.03.1981

(72)Inventor : OTSUKA TOYOZO
KITSUGI NAOMICHI
FUJINAGA TERUO

(54) PURIFICATION OF SILICON TETRAFLUORIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: Crude silicon tetrafluoride containing impurities such as oxygen-containing silicon fluorides is brought into contact with activated carbon to adsorb impurities and give high-purity silicon tetrafluoride.

CONSTITUTION: Crude silicon tetrafluoride containing oxygen-containing silicon fluorides such as SiOF_2 , $(\text{SiF}_2)_2\text{O}$, $(\text{SiF}_2)_2\text{SiF}_2\text{O}_2$ and other impurities such as sulfides is passed through a column filled with activated carbon to remove these impurities. Thus, high-purity silicon tetrafluoride suitably used to make silicon semiconductors is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—156317

⑮ Int. Cl.³
C 01 B 33/10

識別記号

庁内整理番号
7310—4G

⑬ 公開 昭和57年(1982)9月27日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 四弗化珪素の精製法

所沢市上新井738—9

⑯ 特 願 昭56—37824

⑰ 発 明 者 藤永輝雄

⑱ 出 願 昭56(1981)3月18日

川越市砂新田4—18—7

⑲ 発 明 者 大塚豊三

⑳ 出 願 人 セントラル硝子株式会社

上福岡市清見1—2—1

宇部市大字沖宇部5253番地

㉑ 発 明 者 木次直道

㉒ 代 理 人 弁理士 内田明 外1名

明 細 書

1 発明の名称 四弗化珪素の精製法

2 特許請求の範囲

含酸素珪素弗化物を含む四弗化珪素を活性炭と接触させることを特徴とする四弗化珪素の精製法。

3 発明の詳細な説明

本発明は電子材料、太陽電池素子などのアモルファスシリコン半導体の製造に適用する高純度四弗化珪素の製造に関する。さらに詳しくは、本発明は SiO_2 、 $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ 、 $(\text{SiF}_3)_2\text{SiF}_2\text{O}_2$ 等の含酸素珪素弗化物および場合によつては SO_2 、 SO_3 、 H_2S 等の硫黄化合物を含む四弗化珪素の精製法に関する。

一般にアモルファスシリコン半導体膜製造原料としてはシランガスが用いられているが、弗素を含んだアモルファスシリコンの特性が近年注目されるようになり、その原料として高純度の四弗化珪素ガスが用いられる。このガスは製造法により不純物の懸念に相違があるが、現在

市販されている四弗化珪素には幾多の不純物が含まれており、これから得られるアモルファスシリコン半導体の物性は必ずしも満足できるものではない。

本発明者らがこれらの不純物について種々検討を行なつた結果、一般の四弗化珪素ガスには含酸素珪素弗化物として主に $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ が少ないものでも数100ppm程度、硫黄化合物として主に SO_2 、 SO_3 、 H_2S が数10ppm程度含まれていることが判明した。このような不純物は四弗化珪素のグロー放電分解によるアモルファスシリコン膜の製造の過程で Si 骨格中に S や O 原子を導入する因となり、半導体物性に悪影響をもたらすものである。

従来から一般にガス中に存在する微量の不純物を除去するための一手段として吸着剤を使用する方法が知られているが、四弗化珪素ガス中の不純物除去に吸着剤を用いた例は未だ知られていない。

本発明者らは $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ 等の含酸素珪素弗化

物および SO_2 、 SO_3 、 H_2S 等の硫黄化合物を除去するため各種吸着剤について研究した結果、活性炭のみが特異的な効果を示すことを見出し本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は含酸素酸素化合物および場合によつて硫黄化合物を不純物として含む四弗化硅素を活性炭と接触させることからなる四弗化硅素の精製法である。

一般に吸着剤としては、ゼオライト、活性炭、シリカゲル、活性炭等が知られており精製、乾燥等の用途に広く用いられている。これら吸着剤のうち、ゼオライト系の吸着剤、例えばモレキュラーシーブ類は適当な細孔径条件を選択することにより SO_2 、 SO_3 、 H_2S 等の硫黄化合物を除去し得ることは周知である。しかるに、四弗化硅素中のこれら不純物の除去にはゼオライト系の吸着剤は好ましくないことが判明した。その理由は四弗化硅素がゼオライト中の成分と反応して含酸素酸素化合物又はそれらのポリマー或は酸素酸化物等が多量に生成し、

場合は、活性炭中の水分量を可及的に減少させることにより、極めて良好に行ない得ることを見出した。一般に活性炭は関係湿度40%以下では水の平衡吸着量は乾量基準で2~5%以下であり、特に必要がない限り、そのまゝ使用する場合が多く、また使用前既に吸着されている水分等を脱着させるために乾燥して用いる場合といえどもこの乾燥は通常120~180℃程度までで行なわれる。しかしこの程度の乾燥処理では活性炭中には尚乾量基準で0.7%以上の水分が依然として残留しているのが普通であり、この活性炭中に残留する極微量の水分により、(1)式の反応で $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ が生成するため、



$(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ を完全に除去することは困難であり、更に精製する要のある場合は活性炭中に存在する水分量が少なくとも乾量基準で0.7%以下である様な活性炭を用いることが必要である。この様な水分量とするためには前述の様な通常の乾燥では困難であり、特定の活性化条件が必要

むしろ四弗化硅素の汚染をもたらすためであり、このことは活性炭アルミナ或はシリカゲルにおいても同様である。

これに対し、本発明者らは四弗化硅素中の $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ 等の含酸素酸素化合物および SO_2 、 SO_3 、 H_2S 等の硫黄化合物の除去に活性炭が特異的に優れていることを見出したものであり、含酸素酸素化合物は極めて良好に除去することができ、また硫黄化合物が共存していてもこれはほぼ完全に除去しうることを確認した。

本発明には任意の工程からの四弗化硅素が適用され、例えば酸化硅素と弗化水素を硫酸を媒体として接触反応させて得られた四弗化硅素が用いられる。この場合、硫酸濃度が高い程、例えば80%以上のときは $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ が著るしく低減するが(本発明者らが別途提案)、このような工程からの四弗化硅素を本発明に適用するときは一層高純度の四弗化硅素を得ることができる。

また、更に $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ を除去する必要がある

となる。この条件としては例えば活性炭の焼成及び雰囲気中の水分の影響を防ぐため、酸素ガス等の不活性ガス中で加圧又は減圧下、あるいは1 torr 以下の真空中で150~500℃、好ましくは200~550℃の範囲で加熱する方法がある。加熱時間は装置、温度等により異なるが、例えば内径30mm、高さ200mmの吸着層の場合、500℃で約4時間程度の加熱が必要である。加熱終了後は、そのまゝ放冷するか又は強制的に冷却し、この間特に水分に触れることの無い様に注意する必要がある。例えば空気に接する場合は空気中の湿度を充分、完全に除去する必要がある。

本発明に用いられる活性炭の種類はヤシ殻炭、獣骨炭、石炭系いづれにおいても、又形状の如何を問わず、前述の様な条件で活性化した場合、含酸素酸素化合物は極めて良く吸着され、高純度の四弗化硅素が得られるものである。四弗化硅素中の含酸素酸素化合物、特に $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ の精製度の目安としては、四弗化硅素ガスの赤

外吸収スペクトルをKBr窓板を付した100mm長の気体セルを用いて測定し、 2057 cm^{-1} の SiF_4 の Si-F 伸縮振動に由来する吸収と $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ の SiF_3 の伸縮振動に由来する 859 cm^{-1} の吸収の比を(2)式により求めこの吸収比を原料ガスおよび精製ガス両者の間で比較することにより相対的に求めることが出来る。

$$\text{吸収比} = -\log\left(1 - \frac{T_1}{T_0}\right)_{859} = -$$

$$-\log\left(1 - \frac{T_1}{T_0}\right)_{2057} \text{ cm}^{-1} \quad (2)$$

本発明を更に詳細に述べるため、以下実施例を示す。

実施例1～7

SiO_2 20 ppm、 SO_2 40 ppm及び含酸素珪素化合物として $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ を含み、この赤外線吸収スペクトルの 2057 cm^{-1} と 859 cm^{-1} の吸収比が1.5である四弗化珪素ガスを用いて示した活性化条件、活性炭中水分量、層高、 SiF_4 流量等の条件にて精製を行なった。精製された

ガス中の SiO_2 、 SO_2 の分析及び赤外線吸収スペクトルを観察した結果、いずれも SiO_2 0.1～0.2 ppm、 SO_2 1～3 ppmであり良好に除去されることを示しており、 $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ の存在を示す赤外線吸収スペクトルの吸収比についても0.15以下であり原料四弗化珪素の場合の吸収比1.5に比べ著しく減少している。特に実施例4～7については吸収比0.05以下であり極めて純度の高い四弗化珪素ガスが得られた。又活性炭中の水分量は真空中で500℃に加熱してX値量になるまでの重量減少量をもつて水分量と見なした。

比較例1～4

実施例1～7で用いたと同じ四弗化珪素ガスを用い、表1に示した条件でゼオライト系の吸着剤としてモレキュラーシーブ(5A)(比較例1)モレキュラーシーブ(13X)(比較例2)を、また活性アルミナ(比較例3)、シリカゲル(比較例4)を用いて精製をおこなった。この結果は表1に示す如く、一部 SiO_2 、 SO_2 に

ついて、吸着効果は認められるものの、いずれも $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ が、かえって増加したり、白色粉末の生成を見、四弗化珪素の精製には到底用いることが出来ないものであった。

表 1

		炭 層 用	活性化条件			付着 ²⁾ 水分量	冷却 条件	処理条件			原料SiF ₄ ガス			精製SiF ₄ ガス			備 考
			温度	時間	雰囲気			層高	径	流量	SO ₂	SO ₃	吸収比	SO ₂	SO ₃	吸収比	
実 施 例	1	活性炭 (ヤシ殻、破砕)	180	6Hr	air	0.70	air中 放置	200	50	100	50	20	15	0.2	5	0.15	
	2	"	180	10Hr	"	0.66	"	200	50	20	50	20	15	0.2	5	0.15	
	3	"	120	10Hr	N ₂	0.75	N ₂ 中 放置	400	50	20	50	20	15	0.1	1	0.14	
	4	"	195	5Hr	1 torr	0.50	N ₂ 中 放置	200	50	100	50	20	15	0.2	2	0.03	
	5	"	295	4Hr	N ₂ 1 torr	0.05	1 torr 放置	200	50	100	50	20	15	0.1	1	0.00	
	6	(煙膏炭、破砕)	195	5Hr	1 torr	0.25	1 torr 放置	200	50	100	50	20	15	0.1	2	0.01	
	7	(ヤシ殻、油酸)	295	5Hr	N ₂	0.10	N ₂ 脱通	200	50	100	50	20	15	0.2	2	0.02	
比 較 例	1	モレキュラーシーブ 5A	190	4Hr	air		air 放置	200	50	100	50	20	15	18	27	>15	白色粉末生成
	2	モレキュラーシーブ 13X	190	"	"		"	200	50	100	50	20	15	0.5	1	>15	白色粉末生成
	3	活性アルミナ	190	"	"		"	200	50	100	50	20	15	—	—	—	白色粉末生成(大) 異常発熱
	4	シリカゲル	170	"	"		"	200	50	100	50	20	15	27	—	—	白色粉末生成(大) 発熱大

※ 1 吸収比：(3)式による 859 cm^{-1} と 2057 cm^{-1} の吸収比を示す。

※ 2 付着水分量は乾量基準、%

実施例 8

SO₂ 4 ppm、SO₃ 10 ppm、H₂S 2 ppm 及び (SiF₄)₂O を含み、赤外線吸収スペクトルの 2057 cm^{-1} と 859 cm^{-1} の吸収比が 1.8 である四弗化硅素を、乾量基準で水分量 0.05% の煙膏炭系活性炭(破砕炭) 200 ㎖ を充填した内径 25 mm、長さ 500 mm の炭層層に連結し 150 ㎖/min の流速で通過させ、精製を行なった。この精製ガスを -170℃ の耐圧冷却トラップ中に貯えた後全量ガス化させた。このガスの分析結果は、SO₂ 0.2 ppm、SO₃ 1 ppm、H₂S 0.0 ppm であり、またこのガスを KBr 窓板を付して 100 ㎖ 長さのガセル中に当該ガス圧 1 気圧の状態サンプルを採取し、赤外線吸収スペクトルを測定した結果、(SiF₄)₂O の存在を示す 859 cm^{-1} の赤外線吸収ピークが殆んど認められない高純度の四弗化硅素ガスを得た。

なお、本実施例での活性炭の活性化は次のようにおこなった。窒素気流中で 290℃ ± 10℃ で 4 時間加熱した後、硫酸及び KOH で脱水、

炭層層した空気を真空ポンプにて吸引脱通させることにより強制的に恒温に冷却した。

実施例 9

120℃ で 4 時間乾燥した造粒ヤシ殻活性炭を充填した内径 55 mm、高さ 250 mm のカラムに SO₂ 20 ppm、SO₃ 50 ppm を含み、かつ (SiF₄)₂O の赤外線吸収スペクトル 859 cm^{-1} と SiF₄ の 2057 cm^{-1} の吸収比が 0.78 である四弗化硅素ガスを毎分 100 ㎖ の流速で通過させ、SO₂ 0.1 ppm、SO₃ 1.8 ppm、(SiF₄)₂O の SiF₄ に対する赤外線吸収比が 0.15 である四弗化硅素ガスが得られた。このガスを更に別の真空中で 300℃ で 4 時間加熱処理し炭層水分量 0.10% (乾量基準) とした造粒ヤシ殻活性炭を充填した内径 55 mm、高さ 250 mm のカラム中に 100 ㎖/min の流速で通過させ精製を行なった。この精製ガスを -170℃ の耐圧冷却トラップ中に約 200 ㏪ 貯えた後、全量ガス化させ、このガス中の SO₂、SO₃ 分析の結果は SO₂ 0.0 ppm、SO₃ 1.0 ppm であり、また KBr

窓板を付した100mm気体セル中に該ガスを圧力、 5×10^{-1} 気圧になる様に採取して赤外線吸収スペクトルを測定した結果、 SiF_4 と $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ の吸収比は0.015であつた。

実施例1-0

Na_2SiF_6 より Na_2AsF_6 を製造する過程で副生する微粉末状非晶質結晶を85g精製 H_2SO_4 に懸濁分散させ、攪拌しながら、無水弗化水素ガスを該懸濁系中に吹き込むことにより、不純物組成が SO_2 1.5 ppm、 SO_3 4 ppmであり、 $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ が赤外線吸収スペクトルの測定から若干存在し、その吸収比は0.15である四弗化砒素ガスを得た。一方、ヤシ殻活性炭を内径55mm、高さ550mmのカラムに充填し真空中290℃で4時間加熱し、真空中でそのまゝ放冷することにより、吸着水分量0.15g(乾量基準)とした活性炭充填層の下端より上記反応で生成した四弗化砒素ガスを毎分150mlの流量で通過させた。カラムを脱出したガスは一旦-170℃に冷却した1gの耐圧容器中にトラップし約

250g貯えた後密封し、カラムと切りはなした後、加熱し全量をガス化させた。この時の耐圧トラップ中の圧力は5.58気圧であり、この耐圧トラップ中のガスを分析した結果は SO_2 0.1 ppm、 SO_3 2 ppmであり、又100mm長のKBr窓板を付した気体セル中に該ガスを約1気圧封入し赤外線吸収スペクトルを測定し $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ の 839 cm^{-1} と SiF_4 の 2057 cm^{-1} の吸収比を求めたところ0.019であつた。

代理人 内 田 明
代理人 萩 原 亮 一